UEBER DIE EINWIRKUNG

DER

NAPHTALSAEURE

AUF

RESORCIN.

(NAPHTALFLUORESCEIN, NAPHTALEOSIN.)

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

AN DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTAET DER UNIVERSITAET WUERZBURG,

EINGEREICHT VON

ANDRÉ TERRISSE

AUS

LAUSANNE (SCHWEIZ).

WÜRZBURG.

BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.

1883.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549819_0265

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. J. WISLICENUS spreche ich für die mir bei Ausführung dieser Arbeit stets in reichem Maasse erwiesene Anleitung und Unterstützung meinen herzlichsten Dank aus.

Die Klasse der *Phtaleïne* bietet den Chemikern sowohl ein hohes practisches wie theoretisches Interesse dar. Ausser der Bildung von ächten Farbstoffen, wie der des *Coeruleins* und derjenigen der *Eosinklasse,* war die synthetische Darstellung des *Chinizarins* und des *Alizarins* von höchstem Interesse und gab die besten Anhaltspuncte für die Erklärung der Constitution verschiedener Anthracenabkömmlinge.

Die Aehnlichkeit der chemischen Eigenschaften der *Naphtalsäure*[1]) mit denen der Phtalsäure führen zu der Frage, ob man nicht aus dieser Naphtalsäure und den Phenolen phtaleïnähnlich constituirte Körper darstellen könne, und vielleicht noch durch weitere Condensation zu gemischten Oxyanthrachinonen gelangen werde.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. *Wislicenus* machte ich es mir zur Aufgabe diese Frage zu lösen, und stellte mir zu diesem Zwecke ein wenig Naphtalsäure dar, um einige Versuche damit anzustellen.

Bei diesen ergab sich, dass die Naphtalsäure auf das gewöhnliche *Phenol* weder mit Hülfe von Schwefelsäure noch von Zinkchlorid oder Zinnchlorid, weder bei 130° noch bei

---

[1]) *Behr* und *van Dorp*, Annalen der Chemie u. Pharmacie. Bd. 172. 265. (1874.)

höherer Temperatur reagirte. Dagegen auf *Resorcin* wirkte die Naphtalsäure bei circa 240—260° ein und gab einen in Alkalien mit prachtvoller Fluorescenz löslichen Körper. Spätere Versuche mit *Hydrochinon*, *Phloroglucin*, *Brenzcatechin* und *Pyrogallol* ergaben nur negative Resultate.

Weil *Baeyer* bewiesen hat, dass das Fluoresceïn mit Schwefelsäure nur coeruleïnähnliche Condensationsproducte geben kann und unter keinen Umständen Anthrachinonderivate liefert[1]), beschränkte ich mich natürlich auf die Lösung des ersten Theils der Aufgabe und studirte den neuen Körper im Vergleich mit dem Fluoresceïn.

Ausgangsmaterial.

Das *Acenaphten* stellt man bekanntlich nach den Arbeiten von *Berthelot*[2]) und *Behr* und *van Dorp*[3]) aus Steinkohlentheeröl dar. Eine im hiesigen Laboratorium von Dr. *Reingruber* bei Gelegenheit seiner Arbeiten über Methyl- und Dimethylnaphtalin gewonnene Menge Acenaphten[4]) wurde mir von Herrn Prof. *Wislicenus* freundlichst zur Verfügung gestellt.

Allein bald erwies sich diese Menge als unzureichend; ich war deshalb genöthigt mir anderweitig Material zu verschaffen. Ein von Schuchardt in Görlitz auf dessen Ankündigung hin bezogenes, angeblich reines Acenaphten erwies sich als Fluoren. Ich musste daher selbst zur Darstellung des Acenaphtens schreiten.

---

[1]) *Baeyer*, Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 183. 59. (1876.)
[2]) *Berthelot* u. *Bardy* id. Bd. 166. 135. (1873.)
[3]) *Behr* u. *v. Dorp*, id. Bd. 172. 264. (1874.)
[4]) *Reingruber* id. Bd. 206. 367. (1881.)
Reingruber u. *Emmert* id. Bd. 211. 365. (1882.)

Durch die Freundlichkeit des Herrn Dr. *A. Dittler* in Höchst, welchem ich an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen mir erlaube, erhielt ich zwei Sendungen von hoch siedenden Steinkohlentheerölen, jede im Betrag von 50—55 Liter.

Die erste Sendung war dünnflüssig, bei 260—285° aufgefangen worden und enthielt noch viel Naphtalin. Durch oft wiederholte Fractionirungen, darauffolgende Entfernung der Phenole und Amine durch Schütteln mit Natronlauge und Salzsäure, und endlich noch durch einige von 5—5° ausgeführte Fractionirungen gelang es mir aus den zwischen 260—270° siedenden Antheilen in der Kälte 100 gr. Acenaphten zu gewinnen.

Die zweite Sendung bestand aus 55 Litern eines dickflüssigen, grünen, sogenannten Anthracenöls. Aus diesem Oele war schon in der Fabrik der grösste Theil der schwerlöslichen festen Körper durch Auskrystallisiren entfernt worden. Das abgepresste Oel war seines sehr hoch liegenden Siedepunctes wegen bei weitem nicht so leicht zu verarbeiten wie die Oele der ersten Sendung. Bei 240° begann es zu destilliren, bei 360° war jedoch noch lange nicht Alles übergegangen. Deshalb wurde es zum ersten Mal ohne Thermometer nach Augenmass der Fractionirung unterworfen. Ich fing es so in sechs verschiedenen Portionen auf, die nachher jede für sich mit Thermometer weiter fractionirt wurden. Von den erhaltenen Portionen wurden nur die unter 360° übergegangenen verarbeitet, und von diesen nach mehrmals wiederholter Destillation wiederum nur die zwischen 240—320° siedenden verwendet. Diese wurden von Phenolen und Aminen befreit und nachher noch 5—6 Mal, zuletzt von 5 zu 5° fractionirt. Sämmtliche Portionen wurden der Einwirkung der Winterkälte ausgesetzt, wobei die Antheile von

250—260° völlig klar blieben,
260—275° reichliche Mengen Acenaphten als Krystallbrei abschieden,
275—295° Gemenge von Fluoren und Acenaphten ausschieden,
295—310° reines Fluoren absetzten.

Die gesammte Ausbeute an Acenaphten aus allen Antheilen dieser zweiten Sendung betrug 400 gr. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurde es schon so rein erhalten, dass der Schmelzpunct 95° richtig war und sich auch durch die Pikrinsäureverbindung die Identität mit dem von *Behr* und *van Dorp* erhaltenen[1]) herausstellte.

Ich möchte erwähnen, dass ich die Angabe von *Büchner*[2]) über das Vorkommen des Diphenyls in den von 250—260° siedenden Antheilen des *Steinkohlentheeröls,* wie auch schon *Reingruber*[3]), nicht bestätigt fand: denn diese Antheile beider Sendungen blieben in der Kälte völlig klar.

Darstellung der Naphtalsäure.

Nach den schon erwähnten *Behr* und *van Dorp*'schen Arbeiten geschieht die Oxydation des Acenaphtens am zweckmässigsten mittelst Chromsäure und Schwefelsäure. Da die Ausbeute bei dieser Methode jedoch gering ist, versuchte ich eine bessere zu finden; allein weder mit Permanganatlösung noch mit Chromsäure in Essigsäurelösung erhielt ich günstigere Resultate. Mit verdünnter Salpetersäure ergaben sich noch schlechtere.

---

[1]) *Behr* u. *van Dorp*, Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. 172. 264. (1874.)

[2]) *Büchner*, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft Bd. VIII. 23. (1875.)

[3]) *Reingruber*, Annalen der Ch. u. Pharm. Bd. 206. 380. (1881.)

Deshalb blieb ich bei der Oxydation mittelst Chromsäuremischung. Die Ausbeute nach dieser Methode betrug 12—22% an reinem sublimirtem Naphtalsäureanhydrid. Die besten Resultate erhielt ich bei Verarbeitung kleinerer Mengen und bei mässigem Erwärmen. Zur Reinigung behandelte ich die durch Wasser abgeschiedenen Oxydationsproducte mit Alkali und schied nach der Filtration die Naphtalsäure mittelst Salzsäure aus. Dieselbe wurde durch Sublimiren gereinigt.

Das so erhaltene *Naphtalsäureanhydrid* war etwas gelblich gefärbt, erwies sich jedoch durch seinen Schmelzpunkt (266°) und die Analyse als rein.

Subst. = 0,1519 gr. ergaben H_2O = 0,0476 gr.
CO^2 = 0,4064 gr.

Berechnet für: $C_{10}H_6<^{CO}_{CO}>O$				Gefunden:
C_{12}	= 144	C =	72,72	72,96
H_6	= 6	H =	3,03	3,48
O_3	= 48	O =	24,25	
	198		100,00	

Da diese Art der Reinigung indessen zu viel Zeit erfordert und dabei die Ausbeute nicht grösser war, wie die von *Behr* und *van Dorp* erhaltene, so benützte auch ich die letztere Methode des Waschens mit heissem Alkohol, in welchem die Naphtalsäure unlöslich ist und unterwarf das so gereinigte Product der Sublimation im Luftstrom.

Bei der ersten Reinigungsweise fand ich einen grossen Theil des Rohproducts unlöslich in Alkalien. Der Rückstand bestand neben Acenaphten zum grössten Theil aus einer braunen, unsublimirbaren Masse, welche bei weiterer Oxydation allmählich unter Kohlensäureentwicklung verschwand ohne Spuren von Naphtalsäure zu bilden. Die

geringe Ausbeute an Naphtalsäure beruht jedenfalls darauf, dass die Methengruppen des Acenaphtens

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}$$

nur schwierig in die Carboxylgruppen übergehen, und möglicherweise die ebenfalls beständigen Ketongruppen geben.

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}CO\\|\\CO\end{matrix}$$

Um die Vermuthung, dass jener braune, unlösliche Rückstand wirklich ein Keton enthalten könnte zu bestätigen, behandelte ich den Körper mit einer concentrirten Lösung primaeren Natriumsulfits. Es fand gar keine Einwirkung statt.

In der Hoffnung, einen glatteren Oxydationsprocess zu bekommen, versuchte ich später die Darstellung der Naphtalsäure aus *Acenaphtylen*[1])

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}CH\\||\\CH\end{matrix}$$

und fand dabei, dass die Oxydation des letztern glatter als die des Acenaphtens verläuft, keine Kohlensäure sich entwickelt, und sich ein reineres Product bildet. Quantitative Versuche habe ich jedoch nicht ausgeführt, da die Ueberführung des Acenaphtens in Acenaphtylen an sich schon mit Verlusten an Substanz verbunden ist.

Darstellung des Resorcin-Naphtaleïns.

Bei der Condensation von 1 Mol. Naphtalsäureanhydrid mit 2 Mol. Resorcin bleibt, wie ich mich bald überzeugte, stets ein Theil der Ingredienzien unverändert, so dass bei der Reinigung des erzielten Productes eine gewisse Menge unveränderter Naphtalsäure wieder gewonnen werden kann.

---

[1]) *Behr* u. *van Dorp*, Annalen d. Chemie u. Pharm. Bd. 172. 276. (1874.)

In Folge dessen änderte ich die Mengenverhältnisse dahin ab, dass auf ein Theil Naphtalsäureanhydrid zwei bis drei Theile Resorcin angewendet wurden.

Bei 240° beginnt die Reaction, was sich durch den Eintritt der Fluorescenz in der alkalischen Lösung einer kleinen Probe leicht nachweisen lässt. Am besten erhitzt man das Gemisch in einem Kölbchen in dem Oelbad auf 260—270°. Nach drei Stunden ist die Umwandlung beendet. Eine Probe löst sich jetzt in Alkalien vollständig auf, zeigt intensive Fluorescenz und giebt mit Säuren einen voluminösen gelbbraunen Niederschlag.

Bei niedrigerer Temperatur lässt sich der Process durchführen, wenn dem Reactionsgemisch ein Theil Chlorzink zugegeben wird. Die Reaction beginnt jetzt bei 210° und verläuft am besten bei 215°. Nach anderthalb Stunden ist sie beendigt. Die rohe dickflüssige Masse erstarrt erst beim Erhalten zu einer spröden, grünschimmernden Masse. Dieselbe wird mit kochender Natronlauge gelöst, und die filtrirte rothbraune Flüssigkeit in der Kälte durch Säure zersetzt. Das gebildete *Naphtaleïn* scheidet sich als flockiger, orangegelber Niederschlag aus, während der Resorcinüberschuss und das auch hier noch in kleiner Menge unverändert gebliebene Anhydrid als Naphtalsäure in Lösung bleibt. Durch schnelles Filtriren wird der Niederschlag von der Flüssigkeit getrennt, nochmals gelöst und wieder gefällt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Behandlungsweise ist das Naphtaleïn von Naphtalsäure gänzlich befreit und wird mit Aether ausgeschüttelt. Die mit Chlorcalcium entwässerte aetherische Lösung liefert dann beim Abdunsten reichliche Mengen krystallisirten, fast chemisch reinen Naphtaleïns.

Um diejenigen Condensationsproducte, welche bei zu hoher Temperatur sich gebildet haben, zu reinigen, war es zweckmässig, einige fractionirte Fällungen vorauszuschicken,

wobei der grösste Theil der zersetzten und unreinen Producte im Anfange niederfiel. Das später ausgefällte Naphtaleïn wurde wie oben mit Aether behandelt.

Die Ausbeute an ganz reinem Naphtaleïn betrug 40% vom Gewichte des angewandten Anhydrids.

In allen Fällen, besonders dann, wenn die Temperatur während der Condensation zu hoch stieg, fand ich das Naphtaleïn von einem in Aether unlöslichen, dagegen in Natronlauge mit schmutzig rother Farbe ohne Fluorescenz löslichen Nebenproducte begleitet.

Es war mir bis jetzt nicht möglich diesen Körper in einen für die Analyse geeigneten Zustand zu bringen, und wurde derselbe deshalb nicht weiter untersucht.

Eigenschaften des Naphtaleïns.

In reinem Zustand bildet das Naphtaleïn eine orangefarbene Masse, die frisch gefällt, in Wasser etwas, in Aether und Alkohol sehr leicht löslich ist. Aus Aether krystallisirt es in kleinen hellgelben rhombischen Säulen, (das *Baeyer*'sche Fluoresceïn krystallisirt ebenfalls rhombisch) die bei 308° schmelzen und folgende Formen besitzen: Ein Prisma mit einem Winkel von 68°, ein makrodiagonales Flächenpaar und ein Makrodoma von circa 100° Polkantenwinkel.

Das Naphtaleïn löst sich in Alkalien sehr leicht auf, und stellt in concentrirter Lösung eine rothbraune Flüssigkeit dar, die mit viel Wasser verdünnt rothgelb gefärbt ist und eine prachtvoll grüne Fluorescenz zeigt, die der des *Fluoresceïns* vollständig entspricht.

Salze. Die Alkalisalze konnte ich nicht in krystallinischer Form erhalten; sie besitzen in trockenem Zustande einen lebhaft grünen Schimmer.

Die Salze der Erdalkalien entsprachen denselben vollständig.

Die Analysen des bei 130° getrockneten Naphtaleïns lieferten Zahlen, die zur Formel eines *Naphtalfluoresceïns* $C_{24}H_{14}O_5$ führen:

I. 0,1584 gr. Subst. ergaben 0,4389 gr. CO_2.
0,0556 gr. H_2O.

II. 0,1437 gr. Subst. ergaben 0,3983 gr. CO_2.
0,0493 gr. H_2O.

	Theorie			Gefunden	
C_{24}	= 288	=	75,39	75,56	75,57
H_{14}	= 14	=	3,66	3,90	3,81
O_5	= 80	=	20,95		
	382		100,00		

Demnach kann also die Bildung dieses neuen Körpers analog der des Fluoresceïns aus Phtalsäure durch die Gleichung:

$$C_{12}H_6O_3 + 2.C_6H_6O_2 = 2.H_2O + C_{24}H_{14}O_5.$$

Naphtalsäureanhydrid; Resorcin Naphtalfluoresceïn.

ausgedrückt werden.

Um zu sehen, ob die Verbindung die wesentlichsten Eigenschaften des *Baeyer*'schen Fluoresceïns besitze, und um die Constitution beweisen zu können, machte ich Reductionsversuche und stellte einige Derivate dar.

Reductionsversuche.

Ein Gramm reines Naphtalfluoresceïn wurde mit Zink und etwas Natronlauge zwei Stunden lang gekocht. Nach und nach verlor die Flüssigkeit ihre Farbe und zeigte am Ende keine Fluorescenz mehr.

Dieses Reductionsproduct ist sehr unbeständig, denn sowohl in alkalischer Lösung als auch in gefälltem Zustande nimmt es sehr leicht Sauerstoff auf, und fluorescirt dann wieder.

In der Hoffnung einen beständigen, dem Phtalol analog constituirten Körper aus dem Naphtalfluorescïn zu erhalten, wurde dieser Versuch wiederholt, das Reductionsproduct in Eisessig gelöst und mit vierprocentigem Natriumamalgam weiter behandelt. Nachdem das 10—12fache der berechneten Menge Amalgam in die kochende Flüssigkeit eingetragen war, liess ich erkalten. Dabei erstarrte dieselbe zu einer glasigen Masse, aus der weder durch mässige Wasserzugabe noch durch andere Mittel ein Körper in krytallinischer Form erhalten werden konnte.

Die beim Behandeln mit Alkalien nur sehr schwach auftretende Fluorescenz und die geringe Löslichkeit in Aether scheinen jedoch anzudeuten, dass ein Theil des Naphtalfluorescëins sich zu einem dem Phtalol entsprechenden Körper umgewandelt habe.

Acetylderivat.

Kocht man Naphtalfluoresceïn mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid drei Stunden am Rückflusskühler, so entsteht ein Acetylderivat.

Eine Probe gab mit Natronlauge keine Fluorescenz mehr, nach kurzer Zeit jedoch trat schwache Fluorescenzerscheinung auf. Das überschüssige Anhydrid wurde unter Alkoholzusatz auf dem Wasserbade abgedampft, der Rückstand in Aceton, worin er sehr löslich ist, aufgenommen und mit Aether versetzt, wobei braune Flocken niederfielen. Durch rasches Filtriren wurde die Flüssigkeit von letzteren getrennt, und es fand nun reichliche Krystallabscheidung statt. Nach drei bis viermaligem Umkrystallisiren aus Aceton und Aether

war das Product rein. Dasselbe bildet weisse glänzende Nadeln, welche auch in Eisessig und Alkohol leicht, in Aether dagegen wenig löslich sind.

In Sodalösung und Natronlauge ist das Acetat unlöslich; nach kurzer Zeit hingegen tritt schon in der Kälte partielle Verseifung ein, in Folge deren Fluorescenz hervorgerufen wird.

Beim Trocknen verlieren die Krystalle ihren Glanz und schmelzen theilweise schon bei 120°. Das bis zu constantem Gewicht bei 60—80° getrocknete Acetat schmilzt bei 191°. Die Analysenzahlen stimmen für die Formel eines *Monoacetylderivates* + 1 aq. = $C_{24}H_{13}(C_2H_3O)O_5 + H_2O$.

I. 0,1379 gr. Subst. ergaben 0,0545 gr. H_2O.
0,3559 gr. CO_2.

II. 0,1284 gr. Subst. ergaben 0,0469 gr. H_2O.
0,3339 gr. CO_2.

	Theorie:		Gefunden:	
	$C_{26}H_{18}O_7$		I.	II.
C =	312 =	70,59	70,38	70,92
H =	18 =	4,07	4,39	4,05
O =	112 =	25,34	—	—
	442	100,00		

Die unerwartete Bildung eines *Mono-* statt *Diacetats*, welches man nach der Formel $C_{24}H_{14}O_5$ und nach Analogie mit ähnlich constituirten Körpern hätte erwarten sollen, veranlasste mich, neue Versuche in dieser Richtung anzustellen.

Weder durch Temperaturerhöhung und Anwendung eines grossen Ueberschusses an Essigsäureanhydrid noch mit Chloracetyl konnte ich zu einem Diacetat gelangen.

Die in beiden Fällen entstandenen Producte zeigten dieselben Löslichkeitseigenschaften und erwiesen sich mit dem Monacetat auch durch den Schmelzpunct 191° als identisch.

Die Anwendung geschmolzenen Natriumacetats als wasserentziehendes Mittel beschleunigt die Acetylirung, aber führt die Substitution nicht weiter. Nach der Reinigung wurde derselbe Schmelzpunkt (191°) beobachtet.

Eine Analyse der bei 100—110° getrockneten Substanz ergab Zahlen, die für ein Monoacetat ohne Krystallwasser stimmen.

0,1398 gr. Subst. ergaben 0,0517 gr. H_2O
0,3769 gr. CO_2

	Theorie: $C_{26}H_{16}O_6$			Gefunden:
C =	312	=	73,58	73,52
H =	16	=	3,77	4,10
O =	96	=	22,65	—
	424		100,00	

Weil man bei dem Fluoresceïn aus Phtalsäure sehr leicht eine vollständige Acetylirung der zwei Hydroxylgruppen erreichen kann, dieses dagegen bei dem Naphtalfluoresceïn nicht der Fall ist, kann wohl diese Thatsache als eine Folge des Einflusses der stark negativen Naphtylengruppe auf die Acetylirung der Resorcingruppen angesehen werden.

Chlorid des Naphtalfluoresceïns.

Da es mir nicht gelang, durch Acetytirung die Gegenwart zweier Hydroxylgruppen nachzuweisen, so suchte ich durch Einwirkung von zwei Moleculen Phosphorpentachlorid auf ein Molecul Naphtalfluoresceïn das Chlorid darzustellen. Durch Zusammenreiben der beiden Körper und gelindes Erwärmen tritt die Umsetzung ein, die Masse färbt sich roth und reichliche Mengen Salzsäuregas entweichen. Um die Reaction zu vollenden, erwärmt man einige Zeit auf dem Wasserbade.

Zur Entfernung der Phosphorverbindungen kocht man die Masse mehrmals mit Wasser. Die kleine Menge unveränderten Naphtalfluoresceïns wird in Soda, und der Rückstand wiederholt in Chloroform gelöst, mit Alkohol krystallinisch gefällt, und das Product auf diese Weise rein erhalten.

Es stellt kleine schwach gelb gefärbte krystallinische Schüppchen dar, die in Chloroform, Aceton und Eisessig leicht, in Benzol, Aether und Alkohol nur schwer sich lösen. Der Schmelzpunct dieses sehr beständigen Körpers liegt bei 283°; bei höherer Temperatur sublimirt er.

Die Ausbeute an Chlorid ist sehr befriedigend, denn sie betrug 99% des angewandten Materials.

Ein von 282—283° schmelzendes Product gab Zahlen, die darauf hinwiesen, dass neben dem erwarteten Chlorid noch kleine Mengen eines chlorreicheren Körpers vorhanden seien.

I. 0,1438 gr. Subst. = 0,0395 gr. H_2O
0,3544 gr. CO_2
II. 0,1136 gr. Subst. = 0,0306 gr. H_2O
0,2790 gr. CO_2

	Berechnet für: $C_{24}H_{12}Cl_2O_3$		Gefunden: I.	II.
C	288	68,73	67,21	66,98
H	12	2,86	3,05	2,99
Cl	71	16,94	—	—
O	48	11,47	—	—
	419	100,00		

Nach wiederholtem Umkrystallisiren blieb der Schmelzpunct bei 283°, und durch Glühen mit Kalk aufgeschlossene Substanz gab folgende Zahlen:

I. 0,1511 gr. Subst. = 0,1057 gr. AgGl = 0,02614 g. Cl.
II. 0,1555 gr. Subst. = 0,1129 gr. AgCl = 0,02792 g. Cl.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{24}H_{12}Cl_2O_3$	I.	II.
Cl = 16,94%	17,30%	17,95%

Trotz der unvollkommenen Trennung des Naphtalfluorecëinschlorids von dem chlorreicheren Körper, spricht der Chlorgehalt doch am besten für ein *Naphtalfluoresceïnchlorid* von der Formel $C_{24}H_{12}Cl_2O_3$, in welchem zwei Hydroxylgruppen durch zwei Chloratome ersetzt sind.

Tetrabromnaphtalfluoresceïn oder Naphtaleosin.

Die Eigenschaft des *Fluoresceïns aus Phtalsäure*, besonders leicht *Tetrasubstitutionsproducte* zu bilden, und die scharf characterisirten Eigenschaften des *Eosins* veranlassten mich das Naphtaleïn zu bromiren.

Ein Vorversuch ergab, dass Brom unter Bildung eines schönen echten rothen Farbstoffes auf Naphtalfluoresceïn reagirte. Die Bromirung geschieht durch Eintragen der berechneten Menge Brom in eine kalte alkoholische Lösung von Naphtaleïn. Die Flüssigkeit färbt sich unter schwacher Erwärmung roth und scheidet bei Anwendung von reinem Material nach kurzer Zeit Bromsubstitutionsprodukt in Gestalt von kleinen Blättchen, oder kurzen platten Nadeln in reinem Zustande aus. Die Ausbeute nach dieser Methode ist eine sehr gute und betrug bei der ersten Ausscheidung schon 71% der theoretischen Menge. Diese Angabe ist noch zu niedrig gegriffen, da die Mutterlauge später durch Wasserzusatz zu weiterer Krystallisation gebracht wurde. Diese letzte Ausscheidung fand langsam statt und gab kleine, gut ausgebildete carmoisinrothe, grünlichschimmernde Krystalle in Form von platten, triklinen Säulen, gebildet von zwei unter 95° geneigten Flächenpaaren und zwei vordern obern resp. untern hintern Pyramidenflächen oder Hemidomen mit einem Polkantenwinkel von etwa 110°. Möglicherweise ist das *Naphtaleosin* mit dem *Baeyer*'schen Eosin isomorph.

Die schon erwähnten, bei der ersten Ausscheidung gewonnenen Krystalle wurden zuerst sorgfältig mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Bei 100° verlieren sie ihren Glanz, und es entspricht der Verlust nach dem Eintritt constanten Gewichts, genau einem Molekul Alkohol, der mit dem Eosin in molekulare Bindung getreten war.

1,7350 gr. Subst. verloren 0,1070 gr.

Theorie für:	Gefunden:
$C_{24}H_{10}Br_4O_5 + C_2H_6O$	
Verlust 6,18%	6,17%

Der Schmelzpunct liegt sehr hoch und wurde derselbe bei 310° noch nicht erreicht.

Die Analysen führen zur Formel eines *Tetrabromnaphtalfluoresceïns* = $C_{24}H_{10}Br_4O_5$

Verbrennung mit Hülfe von Silberspiralen:

I. 0,1512 gr. Subst. = 0,0229 gr. H_2O
0,2279 gr. CO_2

II. 0,1434 gr. Subst. = 0,0210 gr. H_2O
0,2180 gr. CO_2

Brombestimmung nach der *Carius*'schen Methode.

III. 0,1330 gr. Subst. = 0,1432 gr. AgBr.

IV. 0,1576 gr. Subst. = 0,1694 gr. AgBr.

	Theorie:		Gefunden:			
	$C_{24}H_{10}Br_4O_5$		I.	II.	III.	IV.
C	= 288	= 41,26	41,09	41,46	—	—
H	= 10	= 1,43	1,68	1,62	—	—
Br	= 320	= 45,83	—	—	45,81	45,73
O	= 80	= 11,46	—	—	—	—
	698	99,98				

Das frischgefällte *Naphtaleosin* stellt einen fleischrothen flockigen Niederschlag dar, ist in Wasser gar nicht, in Aether

oder Alkohol sehr leicht löslich; in krystallisirtem Zustand dagegen in den letzteren Lösungsmitteln selbst schwer löslich.

Mit Alkalien giebt es eine prachtvoll roth gefärbte Flüssigkeit, die im durchgehenden Licht gelbroth, im reflectirten schwach gelb erscheint. In sehr dünnen Schichten erscheint die Lösung carmoisinroth.

Seide wird beim Kochen mit alkalischer Lösung prachtvoll gefärbt. Die feurig-rothe Nuance mit bläulichem Stich ist entschieden schöner als die des Eosins aus Phtalsäure.

In sehr verdünnter alkoholischer Lösung sind die Alkalisalze durch langsames Abdunsten in krystallisirtem Zustande zu erhalten.

Durch Zusatz von starkem Alkohol fallen Salze nieder, die in trockenem Zustand ein glanzloses, rothes Pulver darstellen und bei der Analyse keine erklärbaren Zahlen ergeben.

Die Salze der alkalischen Erden sind löslich, dagegen geben Eisen-, Blei-, Zink-, Aluminium-Salze mit neutraler Natriumsalzlösung sofort Niederschläge.

Der Zinkniederschlag ist orangeroth,
„ Eisen „ „ roth,
„ Thonerde „ „ rosa.
„ Blei „ „ carmoisinroth.

Alle diese Niederschläge, besonders der des Blei und der Thonerde besitzen eine schönere, bläulichere Nuance als die des Eosins des Handels.

Theoretische Betrachtungen.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

Das Naphtalsäureanhydrid wirkt auf Resorcin unter Bildung eines dem Fluorescein analogen Körpers nach folgender Gleichung ein

$$C_{12}H_6O_3 + 2.C_6H_6O_2 = 2.H_2O + C_{24}H_{14}O_5$$

Das entstandene *Naphtalfluoresceïn* liefert nur ein Monoacetylderivat,

$$C_{26}H_{16}O_6 = C_{24}H_{13}O_5(C_2H_3O).$$

kann aber durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid zwei Hydroxylgruppen gegen zwei Cloratome umtauschen und besitzt nach seiner Formel nur zwei Hydroxylgruppen. Auch hier haben wir es wie bei dem Fluoresceïn mit einer Anhydrid-Bindung zwischen zwei Resorcingruppen[1]) zu thun.

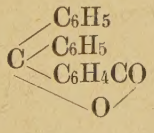
$$C_{24}H_{14}O_5 = C_{12}H_6O_2{<}\begin{matrix}C_6H_3{<}\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}\\C_6H_3{<}\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\end{matrix}$$

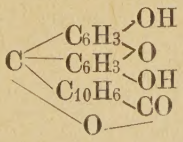
Durch Reduction wird das Naphtalfluoresceïn vollständig entfärbt, und aus dem entstandenen Reductionsproduct regenerirt sich leicht das Fluoresceïn durch Oxydation.

Durch Bromirung des Naphtalfluoresceïns entsteht ein Tetrabromsubstitutionsproduct, das dem Eosin völlig entspricht.

Die Reductionsversuche sowie die Bildung eines dem Eosin so vollkommen ähnlichen Substitutionsproduktes zeigen unbedingt, dass wir es hier mit einem den echten Phtaleïnen ganz analog substituirten Körper zu thun haben.

In Folge dessen müssten wir das Naphtalsäureanhydrid als ein *inneres Anhydrid einer Orthoalkoholcarbonsäure* und das Naphtalfluoresceïn als ein Derivat des *Diphenylnaphtylcarbinolorthocarbonsäureanhydrid* betrachten und die Constitutionsformel des letztern ist ganz analog der des *Diphenylphtalids.*[2])





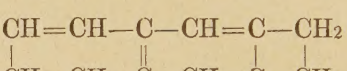
[1]) *Baeyer*, Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 183, 10. (1876.)

[2]) *Baeyer*, Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 202, 56. (1881.)

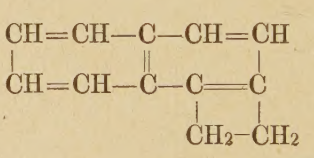
Die fluorescirenden Eigenschaften des Naphtalfluoresceïns deuten darauf hin, dass die beiden Resorcingruppen in derselben Weise mit dem Methankohlenstoffatom gebunden sind, wie es *Knecht* in seiner Abhandlung über das *Cresorcin* [1]) für das Fluoresceïn bewiesen hat, dass nämlich die Hydroxylgruppen sich in der Metastellung zu dem Methankohlenstoffatom befinden.

Um die Constitution des *Naphtalfluoresceïns* vollkommen erklären zu können, möchte ich noch bemerken, dass die jetzige Formel des Acenaphtens [2]) wie sie von *Behr* und *van Dorp* angegeben war nicht wohl die richtige sein kann.

Nach der vorzüglichen Nomenclaturmethode von *Reverdin* und *Nölting* [3]) ist die angegebene Bindungstelle der der beiden Methengruppen β_1—β_2.



Da *Berthelot* aus Aethylnaphtalin das Acenaphten synthetisch dargestellt hat und das Aethylnaphtalin dem α-Monobromnaphtalin entspricht, ist keine andere Stellung möglich als α_1—β_1 und die Constitution des Acenaphtens mus demnach

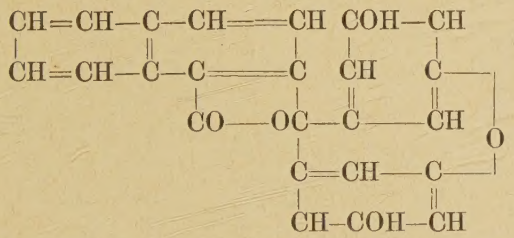


sein.

---

[1]) *E. Knecht*, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Bd. XV. 299. (1882.)

[2]) *Behr* u. *van Dorp*, Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 172. 277. (1873.)

[3]) *Reverdin* u. *Nölting*, Ueber die Constitution des Naphtalins u. seiner Abkömmlinge. Genf 1880.

Die Entstehung des Kohlenwasserstoffs aus dem Bromderivat des α Aethylnaphtalins und Aetzkali schliesst die Möglichkeit einer Wanderung der Bindungsstelle von α nach β vollkommen aus. Die Constitution des Acenaphtylens und der Naphtalsäure werden natürlicherweise der des Acenaphtens entsprechen, und die *Constitution des Naphtalfluoresceïns* wird schliesslich durch folgendes Schema ausgedrückt werden können: